

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-038036

(43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L101/06

C08J 5/18

C08L101/02

G02B 1/04

(21)Application number : 2000-226880

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.2000

(72)Inventor : YAMANAKA TETSUO
YAMASHITA YUKIHIKO
KANAMARU KENJI**(54) PSEUDO-CROSSLINKABLE RESIN COMPOSITION, MOLDING MATERIAL, SHEET OR FILM OBTAINABLE THEREFROM AND OPTICAL PART**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition composed of a polymer or its mixture which easily enables polymer blending to exhibit a new performance, particularly thereby conciliating conflicting properties.

SOLUTION: The pseudo-crosslinkable resin composition comprises a resin to be obtained by mixing a polymer having an atomic group capable of forming an intermolecular hydrogen bond in the molecular side chain and/or at the molecular end of the polymer which is a vinyl polymer and/or copolymer having a carboxy group or a hydroxy group at the molecular end with a polymer having an atomic group capable of forming an intermolecular hydrogen bond in the molecular side chain and/or in the molecular skeleton of the polymer which is a vinyl polymer and/or copolymer having at least one nitrogen atom in the molecular skeleton to form an intermolecular hydrogen bond or a mixture thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-38036

(P2002-38036A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/06		C 0 8 L 101/06	4F071
C 0 8 J 5/18	C E Y	C 0 8 J 5/18	4J002
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-226880(P2000-226880)

(22) 出願日 平成12年7月27日(2000.7.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 山中 哲郎

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(72) 発明者 山下 幸彦

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(74) 代理人 100089244

弁理士 遠山 勉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 疑似架橋型樹脂組成物、これから得られる成形材、シート又はフィルムおよび光学用部品

(57) 【要約】

【課題】 高分子又はそれらの混合物からなる樹脂組成物が、容易にポリマーブレンドでき、新たな性能の発現を有し、特にそれにより相反する特性を両立する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に有する高分子と、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子骨格中に有する高分子とを混合した樹脂であって、前記分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、前記分子側鎖及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、これらの重合体及び／又は共重合体を混合して、分子間水素結合を形成させることにより得られる樹脂又はこれらの混合物からなる疑似架橋型樹脂組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に有する高分子と、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子骨格中に有する高分子とを混合した樹脂であって、

前記分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、

前記分子側鎖及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、

これらの重合体及び／又は共重合体を混合して、分子間水素結合を形成させることにより得られる樹脂又はこれらの混合物からなる疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項2】 前記分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度と、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度が異なり、これらを混合することにより柔軟性が付与される請求項1に記載の疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項3】 前記分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度と、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のうち、どちらか一方のガラス転移温度は室温以下であり、かつ、もう一方のガラス転移温度は室温以上であり、これらを混合することにより柔軟性が付与される請求項1または2に記載の疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物を成形して得られる成形材。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物から得られるフィルム。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物から得られるシート。

【請求項7】 請求項4～6に記載の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な疑似架橋型高分子及びそれらの高分子混合物からなる樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、合成樹脂に関する研究開発が進み、様々な性能を有する合成樹脂が得られるようになった。このような研究開発のうちでも、既存の合成樹脂にそ

の樹脂の本来有する性能を損なわずに新たな性能を付与しようとする試みが数多く行われている。

【0003】代表的な合成高分子材料を例に挙げると、アクリル樹脂またはスチレン系樹脂は、比較的安価であること、透明性に優れること、ゴム状物からガラス状ポリマまで多様な特徴を有するポリマを比較的容易に製造できること、変性の容易さ等の優れた特徴を有しているが、その反面、強度、耐熱性と靱性の両立向上に大きな課題を残している。靱性の不足はアクリル樹脂全般に共通した課題であり、これを解決する方法は幾つか報告されている。例えば、樹脂中にゴム粒子を添加することが知られている（特公昭58-167605号公報、特開平3-52910号公報）。しかし、これらの方法では、樹脂を折り曲げた時に発生する白化現象（折り曲げ加工性）を解決することができない。現在、室温以上のガラス転移点と靱性の必要な薄膜フィルムの形成能（折り曲げ加工性）を両立するアクリル樹脂は見出されていない。

【0004】また、芳香族ポリアミド樹脂は、最も代表的な樹脂にポリパラフェニレンテレフタルアミドを挙げることができる。これは特に優れた結晶性や高い融点や優れた難燃性を有し、剛直な分子構造の故に、高い機械的強度、低い線膨張係数等を有している。しかし、この樹脂の問題点是有機溶媒に難溶であり、濃硫酸等の無機の強酸を溶媒として用いなければならないことが挙げられる。濃硫酸等の濃厚溶液から紡糸された繊維は高い強度と弾性率を示すことが知られており、工業的に実施されるに至っている。しかし、フィルムへの応用例は少なく、膨潤状態で延伸を行うことによって達成できることが報告されているのみである（特開平4-6738号公報）。この方法では、製造工程が極めて煩雑であり、生産性が低下し、更には製品価格が上昇する問題点がある。有機溶媒への溶解性を向上させる方法としては、芳香核にハロゲン基を導入した単量体または屈曲性の高い単量体を共重合することにより、有機溶媒への溶解性を向上させる方法が知られている（特公昭56-45421号公報）。しかし、この方法では、モノマーが高価であるため製品価格が高くなったり、耐熱性や難燃性の高さを損なうことが懸念される上に、ハロゲン原子の金属腐食性が問題となる。

【0005】液晶性ポリマーは、熔融状態において液晶状態を呈するために配向方向には高い弾性率と強度、更には低い線膨張係数を有している。しかし、液晶ポリマーに共通する問題点として、配向方向と直角方向の上記の性能が著しく低いこと及び射出成形によって成形品を得た場合に発生するウェルドと呼ばれる熔融樹脂の合流部分の強度が著しく低いこと、更には、成形品表面が層状に剥離する欠点等が挙げられる。しかし、現在この問題を解決する方法は知られていない。

【0006】ポリマーアロイ材は、異種の高分子材料を

混合することにより新たな性能の発現を目的とするものであるが、相溶化剤を用いることによって親和性の異なる高分子を混合することが行われてきた。この方法では、相溶化剤により表面エネルギーを減少させることを狙った技術であるため海島構造を形成する分散状態を制御することはできるが、完全に相溶化することはできない。異種高分子を完全相溶化した報告は現在のところない。また、相溶化剤は比較的高価であるため、製品価格が高くなることと、ポリマーアロイ材を長期に使用した場合、相溶化剤が表面へブリードアウトしてしまうことにより汚染の原因になったり、ポリマーアロイ材の分散状態が変化してしまったりする問題点がある。

【0007】熱硬化性樹脂に関しては、一般に不溶不融の硬化物であるために、耐溶剤性又は高温下での強度保持率等の耐久性に非常に優れる特徴を有する。しかし、架橋反応が共有結合により形成されているため、再加工することができない問題点があり、リサイクル性の確保に関して大きな欠点となる。リサイクル可能な熱硬化性樹脂に最も近いものとしては、アイオノマー樹脂を挙げることができる。これは、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーに、酸化マグネシウム、又は水酸化カルシウム等の金属酸化物又は金属水酸化物を添加したものである。金属とカルボキシル基との間にイオン結合を形成することによって、疑似的架橋点を形成するものである。この方法では、ある程度の耐熱性、強靱性の向上は認められるものの、金属化合物とカルボキシル基の結合力が弱いことと金属化合物の樹脂に対する溶解性が低いため少量しか添加できない等の理由により、大きな特性の向上は認められない。

【0008】また、熱硬化性樹脂のなかでもポリイミド樹脂は、極めて高い耐熱性と強靱なフィルム性能を有しており工業的に極めて有用な材料である。ポリイミドをフィルム状に加工する方法はポリイミド溶液を塗工した後、高温で加熱することによりイミド環を形成することが一般的である。また、一度イミド環を形成してしまうと溶媒に対する溶解性は著しく低下してしまう。この特徴は、ポリイミドをリサイクルする際には重大な欠点となる。そこで、溶媒に対する溶解性と高耐熱性の両立できる材料が求められており、芳香核にアルキル等の置換基を導入した単量体を共重合することにより有機溶媒への溶解性を向上させる方法が知られている。しかし、この方法ではガラス転移温度が320℃以上の材料は得られていない。また、この方法ではモノマーが高価であるために製品価格が高くなる問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点から為されたものである。高分子又はそれらの混合物からなる樹脂組成物が、容易にポリマーブレンドでき、新たな性能の発現を有し、特にそれにより相反する特性を両立させることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、各種高分子に特定の官能基を組み合わせることで、官能基の相互作用により高分子に水素結合が形成されて架橋構造と疑似の構造を持たせることが可能となり、樹脂組成物に新たな性能を付与することが容易に達成されること、特に相反する特性を両立して有する樹脂組成物の作製が可能であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に有する高分子と、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子骨格中に有する高分子とを混合した樹脂であって、前記分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、前記分子側鎖及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体であり、これらの重合体及び／又は共重合体を混合して、分子間水素結合を形成させることにより得られる樹脂又はこれらの混合物からなる疑似架橋型樹脂組成物。

(2) 前記分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度と、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度が異なり、これらを混合することにより柔軟性が付与される(1)の疑似架橋型樹脂組成物。

(3) 前記分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のガラス転移温度と、分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体のうち、どちらか一方のガラス転移温度は室温以下であり、かつ、もう一方のガラス転移温度は室温以上であり、これらを混合することにより柔軟性が付与される(1)または(2)の疑似架橋型樹脂組成物。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの疑似架橋型樹脂組成物を成形して得られる成形材。

(5) 上記(1)～(3)のいずれかの疑似架橋型樹脂組成物から得られるフィルム。

(6) 上記(1)～(3)のいずれかの疑似架橋型樹脂組成物から得られるシート。

(7) 上記(4)～(6)の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関する実施形態を具体的に説明する。

【0013】本発明は、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に有する高分子と、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子骨格中に有する高分子とを混合して、分子間水素結合を形成させることにより得られる樹脂又はこれらの混合物からなる疑似架橋型樹脂組成物である。

<1>分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子

高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、高分子の主構成部分であるビニル系重合体及び／又は共重合体の分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基が導入された構造を有する高分子（以下、「高分子A」ともいう）である。

【0014】本発明において、高分子Aのビニル系重合体及び／又は共重合体は、通常のビニル系重合体及び／又は共重合体であれば良く、通常用いられるビニル系単量体からなる。ビニル系単量体は、得られる重合体及び／又は共重合体の透明性を損なわない物であれば特に制限されない。

【0015】具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸*n*-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸シアノノルボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸メンチル、アクリル酸フェンチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル、アクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカ-8-イル、アクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカ-4-メチル、アクリル酸シクロデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸シアノノルボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸メンチル、メタクリル酸フェンチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカ-8-イル、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカ-4-メチル、メタクリル酸シクロデシル等のメタクリル酸エステル類、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -フルオロスチレン、 α -クロロスチレン、 α -プロモスチレン、フルオロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸カルシウム、アクリル酸バリウム、アクリル酸鉛、アクリル酸アクリル酸すず、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸バリウム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸すず、メタクリル酸亜鉛等の（メタ）アクリル酸金属塩、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-*i*-プロピルマレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-*i*-ブチルマレイミド、*N*-*t*-ブチルマレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-ベンジルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(2-クロロフェニル)マレイミド、*N*-(4-クロロフェニル)マレイミド、*N*-(4-プロモフェニル)フェニルマレイミド、*N*-(2-メチルフェニル)マレイミド、*N*-(2-エチルフェニル)マレイミド、*N*-(2-メトキシフェニル)マレイミド、*N*-(2,4,6-トリメチルフェニル)マレイミド、*N*-(4-ベンジルフェニル)マレイミド、*N*-(2,4,6-トリプロモフェニル)マレイミド等が挙げられる。また、これらは単独で又は2種以上組み合わせ使用される。

【0016】本発明における高分子Aは、上記記載のビニル単量体からなるビニル系重合体及び／又は共重合体に、カルボキシル基又は水酸基を含む以下の単量体と共重合させることにより得られる。

【0017】例えば、アクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメ

タクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイロキシプロピルアクリレート、ビニル安息香酸、安息香酸ビニル及びそれらの誘導体等が挙げられる。但し、ここに示した化合物は一例であり、これらに制限されるものではない。

【0018】本成分と他のビニル系単量体とを共重合する場合、共重合比率は溶解性の点から、本成分を好ましくは2mol%、より好ましくは5mol%以上共重合することが好ましい。

【0019】本発明における高分子Aの製造法は、上記の適当な原料を用い塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の既存の方法を適用できる。

【0020】重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノール-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレッドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合開始剤は、高分子Aの製造に用いる単量体の総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0021】さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、 α -メチルステンダイマー等を必要に応じて添加することができる。

【0022】熱重合による場合、重合温度は、0~200℃の間で適宜選択することができ、50~120℃が好ましい。

【0023】本発明の高分子Aは、その分子量について特に制限されるものではないが、強度、成形性の点から重量平均分子量（ポリスチレン換算）が10,000~1,000,000の範囲のものが好ましい。

<2>分子側鎖及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子

高分子の分子側鎖及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、高分子の主構成部分であるビニル系重合体及び／又は共重合体の分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子が導入された構造を有する高分子（以下、「高分子

B」ともいう）である。

【0024】本発明において、高分子Bのビニル系重合体及び／又は共重合体は、通常のビニル系重合体及び／又は共重合体であれば良く、通常用いられるビニル系単量体からなり、ビニル系単量体は高分子Aに用いられる単量体と同様のものが使用可能である。

【0025】本発明における高分子Bは、通常のビニル系重合体及び／又は共重合体の分子側鎖及び／又は分子骨格中に少なくとも一つの窒素原子を有する単量体を導入すれば得られるが、分子側鎖及び／又は分子骨格中への窒素原子の導入方法としては、ビニル系単量体の重合の際に、以下の単量体を共重合させればよい。

【0026】例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-ジエチルアクリルアミド、*N*-ジメチルメタクリルアミド、*N*-ジエチルメタクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、ビニルピリジン及びその誘導体等が挙げられる。但し、ここに示した化合物は一例であり、これらに制限されるものではない。

【0027】また、高分子Bの骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を導入するための単量体の使用量としては、高分子Bの主構成部分を構成するビニル系単量体に対して、2mol%が好ましく、5mol%以上共重合することがより好ましい。2mol%未満であると、高分子A、B間の分子間水素結合点が少なくなることから溶解性が悪くなり、得られる樹脂組成物の透明性が損なわれる傾向があることから2mol%以上とすることが望ましい。

【0028】本発明における高分子Bの製造法は、上記の適当な原料を用い塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の既存の方法を適用できる。

【0029】重合を行う際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノール-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせによるレッドックス触媒等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合開始剤は、高分子Bの製造に用いる単量体の総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用されるこ

とが好ましい。

【0030】さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、 α -メチルステレンダイマー等を必要に応じて添加することができる。

【0031】熱重合による場合、重合温度は、0～200℃の間で適宜選択することができ、50～120℃が好ましい。

【0032】本発明の高分子Bは、その分子量について特に制限されるものではないが、強度、成形性の点から重量平均分子量（ポリスチレン換算）が10,000～1,000,000の範囲のものが好ましい。

<3>本発明の疑似架橋型樹脂組成物

本発明の疑似架橋型樹脂組成物は、上記<1>記載の高分子Aと上記<2>記載の高分子Bとを混合することによって得ることができる。

【0033】本発明において、高分子Aと、高分子Bを混合する方法は、溶融混練法、ワニスブレンド法など特に方法は問わない。

【0034】上記高分子Aと高分子Bとの混合を行う際に、二つの高分子の混合比率は、得られる樹脂組成物の透明性を確保するのであれば特にどの比率で混合しても良いが、高分子A、高分子Bそれぞれの特徴を生かすのであれば、モル比で2/1～1/2の範囲で混合することが好ましい。

【0035】本発明において、高分子Aと、高分子Bのガラス転移温度は異なることが好ましく、さらにはどちらか一方のガラス転移温度が室温以下であり、かつ、もう一方のガラス転移温度が室温以上にすることがより好ましい。

【0036】上記構成により、得られる疑似架橋型樹脂組成物に耐熱性、及び柔軟性を付与することができる。この温度条件からはずした場合、室温において柔軟性が付与できない、熱変形するという問題が生じるため、ガラス転移温度は前記の条件を満たす範囲であれば特に問題はないが、好ましくは一方が+10℃以下、もう一方が+50℃以上、より好ましくは一方が0℃以下、もう一方が+100℃以上あることが好ましい。

【0037】柔軟性を付与するためには、高分子A、Bどちらか一方のガラス転移温度を室温以下にする必要があり、それはどちらでも構わない。そこで任意の高分子の製造において、単独重合体でのガラス転移温度が室温より（好ましくは0℃より）低いモノマーと共重合することで、該高分子を目的のガラス転移温度以下に調製することができる。

【0038】ガラス転移点は以下のようにして測定できる。

【0039】DSC（示差走査熱量測定）によって、ガラス転移点を測定することで評価する。DSCの測定は、昇温速度10℃/minの条件で行う。

【0040】上記高分子Aと、上記高分子Bを混合することで、新たに高分子鎖間の水素結合を形成させ、擬似的な架橋構造を形成させた疑似架橋型樹脂組成物を得ることができる。

【0041】本発明の疑似架橋型樹脂組成物は、成形材、シート又はフィルムに加工することができる。本発明において、樹脂組成物を成形材、シート又はフィルムとする際に、必要に応じて任意の成分を加えることができる。例えば劣化防止、熱的安定性、成形性及び加工性などの観点から、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの抗酸化剤、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、その他滑剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤などを添加して使用してもよい。

【0042】本発明では、得られた高分子体から、溶融混練法や、溶媒キャスト法で有機溶媒を揮発させることによりフィルムやシートを得ることができる。

【0043】キャストの条件は特に制限されるものではないが、例えば空気中や不活性ガス中、80℃～160℃の温度で行うことが可能である。またこれら条件を用いて予備乾燥を行ったあと、フィルムを剥がし、これをさらに160～350℃の高温で乾燥することで乾燥時間を短縮することが可能である。

【0044】得られたフィルムまたはシートは強靱でかつ柔軟性を有しており、機械特性に優れている。また特にガラスやアルミ、銅などといった金属に対する密着性が高いため、フィルムやシートの作成においてはキャスト基板の選択が重要である。

【0045】具体的にはステンレス、PETフィルム、テフロン（登録商標）フィルム等が選択できるが、係る高分子体との密着性が低ければこれらに制限されない。

【0046】また、本発明より得られる成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品としては、CD用ピックアップレンズ、DVD用ピックアップレンズ、FAX用レンズ、LBP用レンズ、オリゴンミラー、プリズム等が挙げられる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

<測定法>

(1) ガラス転移温度(Tg)、融点(Tm)

DSCを用いて10℃/minの昇温速度条件で測定した。測定機は理学電機（株）製 DSC8230を用いた。

(2) 折り曲げ加工性

フィルムを折り曲げた際の亀裂の有無、白化現象の程度を目視で観察した。

(3) 全光線透過率

フィルムの全光線透過率は、分光光度計を用い、室温で

波長400～800nmの領域で測定した。測定器はJASCO社製 V-570を用いた。

(4) 相分離状態の観察

ポリマーを混合した場合の相分離状態の観察は目視で行った。

(5) 複屈折率

複屈折率の測定は、厚さ50 μ mのフィルムについて測*

*定した。測定器は、島津製作所(株)製 エリブソメータAEP-100を用いた。

【0048】本発明に用いた材料の略称及びメーカー名を表1に示す。

【0049】

【表1】

品名	略称	メーカー名
メタクリル酸メチル	MMA	旭化成(株)
アクリル酸ブチル	BA	和光純薬(株)
メタクリル酸ベンジル	BzMA	共栄社化学(株)
メタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}]デカ-8-イル	TCDMA	日立化成(株)
アクリル酸	AA	和光純薬(株)
ビニルピリジン	VP	和光純薬(株)
2-アクリロイロキシ エチルコハク酸	HOA-MS	共栄社化学(株)
ジエチルアミノ エチルメタクリレート	DE	共栄社化学(株)
ラウロイルパーオキシド	LPO	日本油脂
アゾビスイソブチロニトリル	AIBN	和光純薬(株)

【0050】

【実施例1】<高分子Aの製造>500mLの4つ口フラスコに重合溶媒としてトルエン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)40g、アクリル酸ブチル(BA)60g、アクリル酸(AA)3.5g(5mol%)を秤取し、重合開始剤としてラウロイルパーオキシド0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下に70℃まで昇温した。同温度を約8時間保持し高分子溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。

<高分子Bの製造>500mLの4つ口フラスコに重合溶媒としてトルエン200gを投入し、メタクリル酸メチル(MMA)82g、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル(TCDMA)5g、メタクリル酸ベンジル(BzMA)13g、ビニルピリジン(VP)5.1g(5mol%)を秤取し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.4gをモノマ混合物に添加し溶解した後、その混合物をフラスコ内に添加した。その後、室温で窒素ガスを約1時間通し溶存酸素を置換した後、窒素気流下に70℃まで昇温した。同温度を約8時間保持し高分子溶液を得た。このときの重合率は98%以上であった。

<樹脂組成物の製造>得られた高分子A溶液と高分子B

溶液を1:1の比率で混合しその溶液をガラス板上に塗布後、溶媒を加熱乾燥して約50 μ mのフィルムを作製し、評価用試料とした。結果を表2に示す。

【0051】

【実施例2】得られた高分子A溶液と高分子B溶液を1:2の比率で混合した以外、実施例1と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表2に示す。

【0052】

【実施例3】得られた高分子A溶液と高分子B溶液を2:1の比率で混合した以外、実施例1と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表2に示す。

【0053】

【実施例4】高分子A中のAA3.5gを2-アクリロイロキシエチルコハク酸(HOA-MS)を10.5g用いて高分子Aを製造した以外、実施例1と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表2に示す。

【0054】

【実施例5】高分子B中のVP5.1gをジエチルアミノエチルメタクリレート9.0g用いて高分子Bを製造した以外、実施例1と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表2に示す。

【0055】

【実施例6】実施例4で得られた高分子A溶液と、実施例5で得られた高分子B溶液を1:1の比率で混合した

以外、実施例 1 と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表 2 に示す。

* 【0056】

* 【表 2】

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
高分子 A (T _g)	℃	-12	-12	-12	-5	-12	-5
高分子 B (T _g)	℃	115	115	115	115	110	110
折曲げ加工性	-	○	○	○	○	○	○
相分離状態	-	○	○	○	○	○	○
全光線透過率	%	92	91	92	92	91	91
複屈折	nm/mm	-0.7	-0.6	-0.8	-0.4	-0.3	-0.1

【0057】

【比較例 1】高分子 A 中の AA を除いて高分子 A を製造したこと以外、実施例 1 と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表 3 に示す。

【0058】

【比較例 2】高分子 B 中の VP を除いて高分子 B を製造したこと以外、実施例 1 と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表 3 に示す。

【0059】

【参考例 1】高分子 A で用いる MMA を 40 g から 75 g ※

※とし、BA を 60 g から 25 g として高分子 A を製造した以外、実施例 1 と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表 3 に示す。

【0060】

【参考例 2】高分子 B で用いる MMA を 82 g の代わりに BA 82 g を用いて高分子 B を製造した以外、実施例 1 と同様の手順で行い、評価用試料を得た。結果を表 3 に示す。

【0061】

【表 3】

項目	単位	比較例 1	比較例 2	参考例 1	参考例 2
高分子 A (T _g)	℃	-17	-12	35	-12
高分子 B (T _g)	℃	115	111	115	-22
折曲げ加工性	-	×	×	×	×
相分離状態	-	×	×	○	○
全光線透過率	%	15	18	90	92
複屈折	nm/mm	-0.8	-1.2	-0.6	-0.5

【0062】

【発明の効果】本発明により、分子間水素結合を形成する原子団を有する重合体を混合することにより、容易にポリマーブレンドが出来る製造方法を提供することができる。

★

★【0063】また、本発明により、混合後の（共）重合体に柔軟性を付与できる製造方法を提供することができる。

【0064】さらに本発明は、耐熱性、機械強度、光特性等を有する（共）重合体を提供することが出来る。

フロントページの続き

(72) 発明者 金丸 健二

千葉県市原市五井南海岸 14 番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

F ターム(参考) 4F071 AA22 AA28 AA31 AA32 AA33
AA34 AA35 AA36 AA37 AA86
AH19 BC01
4J002 BC08W BC09W BC11W BC12W
BF01W BG01W BG04W BG05W
BG07W BG07X BG10W BG11W
BG12X BG13X BH02W BJ00X
GP00 GP01

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成15年1月29日(2003. 1. 29)

【公開番号】特開2002-38036(P2002-38036A)

【公開日】平成14年2月6日(2002. 2. 6)

【年通号数】公開特許公報14-381

【出願番号】特願2000-226880(P2000-226880)

【国際特許分類第7版】

C08L 101/06

C08J 5/18 CEY

C08L 101/02

G02B 1/04

【F I】

C08L 101/06

C08J 5/18 CEY

C08L 101/02

G02B 1/04

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月21日(2002. 10. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖及び／又は分子末端に有する高分子と、分子間水素結合を形成できる原子団を高分子の分子側鎖、分子末端及び／又は分子骨格中に有する高分子とを混合した樹脂組成物であって、前記分子側鎖及び／又は分子末端に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖及び／又は分子末端にカルボキシル基又は水酸基を有するビニル系重合体及び／又は共重合体である高分子Aであり、前記分子側鎖、分子末端及び／又は分子骨格中に分子間水素結合を形成できる原子団を有する高分子は、分子側鎖、分子末端及び／又は分子骨格中に少なくとも一つ以上の窒素原子を有するビニル系重合体及び／又は共重合体である高分子Bであり、これらの高分子Aと高分子Bが分子間水素結合を形成しており、かつ、高分子Aと高分子Bのガラス転移温度が異なるものである疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項2】 前記高分子Aのガラス転移温度と、前記高分子Bのガラス転移温度のうち、どちらか一方のガラス転移温度は室温以下であり、かつ、もう一方のガラス転移温度は室温以上である請求項1記載の疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項3】 一方のガラス転移温度が+10℃以下であり、もう一方のガラス転移温度が+50℃以上である請求項2記載の疑似架橋型樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物を成形して得られる成形材。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物から得られるフィルム。

【請求項6】 波長400～800nmの領域の光の光線透過率が、膜厚50μmあたり90%以上である請求項5記載のフィルム。

【請求項7】 厚さ50μmのフィルムについて測定した複屈折率の絶対値が0.8nm/mm以下である請求項6記載のフィルム。

【請求項8】 請求項1～3のいずれか一項に記載の疑似架橋型樹脂組成物から得られるシート。

【請求項9】 請求項4～8のいずれかに記載の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【請求項10】 CD用又はDVD用である請求項9記載の光学部品。